

500,862

Rec'd PCT/PTO 23 JUL 2004
10/500862

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/066571 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 209/36**,
209/86

[DE/DE]; Altfriedersdorf 13d, 01108 Dresden (DE). **PENZEL, Ulrich** [DE/DE]; Winzergasse 12, 01945 Tettau (DE). **WEIDNER, Bernd** [DE/DE]; Siedlungsweg 3 h, 01994 Wormlage (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00924

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Januar 2003 (30.01.2003)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 04 700.6 6. Februar 2002 (06.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VANOPPEN, Dominic** [BE/BE]; Dahlialaan 12, B-2950 Kapellen (BE). **SCHWAB, Ekkehard** [DE/DE]; Berwartsteinstrasse 4, 67434 Neustadt (DE). **VAN LAAR, Frederik** [BE/DE]; Landauerstr. 8, 67117 Limburgerhof (DE). **VOSS, Hartwig** [DE/DE]; Weinbietring 19, 67227 Frankenthal (DE). **OEHLENSCHLÄGER, Steffen** [DE/DE]; Kreuzstr. 47, 67063 Ludwigshafen (DE). **MACKENROTH, Wolfgang** [DE/DE]; Im Röhrich 77, 67098 Bad Dürkheim (DE). **MORGENSCHWEIS, Konrad**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF AMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing amines by catalytically hydrogenating nitroaromatics and then separating the catalysts from the reaction mixture containing at least one aromatic amine and water. According to the inventive method, the catalysts are separated by means of membrane filtration which is carried out at a pressure of 5 to 50 bar on the side of the suspension, a difference in pressure between the side of the suspension and the side of the permeate of at least 0.3 bar, and a flow rate of 1 to 6 m/s on the side of the suspension.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch katalytische Hydrierung von Nitroaromaten und nachfolgende Abtrennung der Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch, enthaltend mindestens ein aromatisches Amin und Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der Katalysatoren mittels Membranfiltration erfolgt, wobei die Membranfiltration bei einem Druck auf der Suspensionsseite von 5 bis 50 bar, einer Druckdifferenz zwischen der Suspensionsseite und der Permeatseite von mindestens 0,3 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit auf der Suspensionsseite von 1 bis 6 m/s durchgeführt wird.

WO 03/066571 A1

Verfahren zur Herstellung von Aminen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Aminen, insbesondere aromatischen Aminen, durch katalytische Hydrierung der den Aminen zugrunde liegenden Nitroverbindungen.

10

Die Herstellung von Aminen, insbesondere von aromatischen Mono- und/oder Polyaminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Mono- und/oder Polynitroverbindungen ist seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben.

15

Bei der in der Technik üblichen Herstellung der aromatischen Mono- und/oder Polyamine durch Umsetzung von Nitroverbindungen mit Wasserstoff wird eine beträchtliche Wärmemenge frei. Zumeist wird die Hydrierung daher in der Technik bei möglichst niedrigen

20

Temperaturen unter Einsatz von Hydrierkatalysatoren in der Flüssigphase durchgeführt. Dabei wird die zu reduzierende Verbindung in einem Lösungsmittel mit dem Katalysator vermischt und diskontinuierlich in einem Autoklaven oder kontinuierlich in einem Schlaufenreaktor, einer Blasensäule oder einer Reaktor-

25

kaskade reduziert. Bei diesen bisher bekannten Verfahren gibt es eine Reihe von Nachteilen, wie z.B. die Notwendigkeit des Austragens und besonders des Ausschleusens desaktivierter Katalysatoranteile, was zu Katalysatorverlusten führt. Ferner stellen die häufig auftretenden Nebenreaktionen, die zur Bildung

30

störender Substanzen, wie z.B. teerartiger Bestandteile, und damit zu Ausbeuteminderungen führen, ein Problem vieler bislang verwendeter Verfahren dar.

In EP-A-634 391 wird ein Verfahren zur Hydrierung von

35

aromatischen Polynitroverbindungen zu Aminen beschrieben, in dem durch technologische Optimierung unter Einsatz eines Loop-Venturi-Reaktors mit einem Ejektor, gekoppelt mit speziellen Bedingungen wie genauem Umwälzvolumenverhältnis, genauem Energieeintrag, einem genau eingestellten Wasserstoffvolumenstrom, die

40

genannten Probleme der Hydrierung von aromatischen Polynitroverbindungen minimiert werden sollen. Als Katalysatoren werden bekannte Hydrierkatalysatoren verwendet, wobei vorzugsweise Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und insbesondere Raney-Eisen, -Kobalt und -Nickel eingesetzt werden.

45

2

Bei diesem Verfahren kann es, bedingt durch die Anordnung eines Wärmetauschers zur Abführung der Reaktionswärme außerhalb des Schlaufenreaktors, im Ejektor und im Reaktor zu örtlichen Überhitzungen mit sofortigem Einsetzen von Nebenreaktionen wie Kern-
5 hydrierungen, hydrogenolytischen Spaltungen bzw. Bildung von hochmolekularen, teerartigen Produkten, die die Katalysatoroberfläche belegen, kommen. Darüber hinaus stellt sich im Reaktorvolumen außerhalb des Ejektors eine bezüglich des Strömungs- und Verweilzeitverhaltens reine Blasensäulencharakteristik ein,
10 in dem regellose klein- und großräumige Wirbel mit vergleichsweise geringer Stoffübergangsleistung auftreten. Eine wesentliche Verbesserung der Hydriererausbeute, der Hydrierselektivität und der Raum-Zeit-Ausbeute wird somit bei diesem Verfahren kaum erreicht. Außerdem wird auch hier durch das Umpumpen der gesamten
15 Reaktionsmischung der Katalysator mechanisch stark beansprucht, was wiederum zu einer verminderten Standzeit des Katalysators führt.

In WO 00/35852 wird ein Verfahren zur Herstellung von Aminen
20 durch Hydrierung von Nitroverbindungen beschrieben. Bei diesem Verfahren wird die Reaktion in einem vertikalen Reaktor mit einer nach unten gerichteten Strahldüse, über die die Edukte sowie das Reaktionsgemisch zugeführt werden, einen äußeren Kreislauf, über den das Reaktionsgemisch der Strahldüse zugeführt wird, sowie
25 einer Strömungsumkehr am unteren Ende des Reaktors durchgeführt. Der Austrag des Endprodukts erfolgt vorzugsweise über eine Abtrenneinheit für den Katalysator. Als Abtrenneinheit werden beispielsweise Settler, Filtereinheiten, oder Zentrifugen vorgeschlagen.

30 Mit diesem Verfahren kann die Selektivität und die Raum-Zeit-Ausbeute bei Hydrierungen deutlich gesteigert werden. Für die großtechnische Hydrierung ist jedoch eine weitere Verbesserung des Verfahrens wünschenswert. Insbesondere die möglichst vollständige Abtrennung der eingesetzten Hydrierkatalysatoren ist
35 für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von entscheidender Bedeutung. Eine vollständige Abtrennung des Katalysators von der aus dem Reaktor ausgeschleusten Reaktionsmischung vereinfacht die Aufarbeitung des Endprodukts. Der abgetrennte Katalysator
40 kann dem Reaktor wieder zugeführt werden und braucht somit nicht durch frischen Katalysator ersetzt werden. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Edelmetallkatalysatoren von Bedeutung.

Es ist bekannt, Katalysatoren mittels einer Querstromfiltration
45 abzutrennen. Diese Art der Abtrennung führt zu einer besonders schonenden Abtrennung des Katalysators.

3

In DE 32 45 318 wird die Abtrennung von Katalysatoren bei Gas/Flüssigreaktionen mittels eines nach dem Querstromprinzip betriebenen Mikrofilters durchgeführt. Um die Beanspruchung des Katalysators gering zu halten, wird die Filtration bei

5 Betriebsdrücken von mindestens 10 bar auf der Suspensionsseite und Differenzdrücken zwischen Suspensions- und Filtratseite von höchstens 6 bar sowie Temperaturen im Bereich zwischen 80 und 200°C betrieben.

10 In DE 30 40 631 wird die Entfernung von Katalysatoren aus Reaktionsmischungen mittels Membranfiltration beschrieben und erwähnt, dass dieses Verfahren auch bei der Hydrierung von Nitroaromaten eingesetzt werden kann. Als Filter werden Hohlfasern eingesetzt. Die Filtration wird bei sehr niedrigen Temperaturen

15 durchgeführt.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Abtrennung von Katalysatoren bei der Hydrierung von Nitroaromaten zu aromatischen Aminen zu entwickeln, das eine vollständige und

20 schonende Abtrennung der Katalysatoren erlaubt und bei dem der abgetrennte Katalysator vollständig aus der Trennstufe wieder in den Reaktor zurückgeführt werden kann.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, indem die

25 Abtrennung des Katalysators mittels eines Querstromfilters vorgenommen wird, der als Membranfilter ausgestaltet ist, wobei die Membranfiltration bei einem Druck auf der Suspensionsseite von 5 bis 50 bar, vorzugsweise 10 bis 30 bar, einer Druckdifferenz zwischen der Suspensionsseite und der Permeatseite von mindestens

30 0,3 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit auf der Suspensionsseite von 1 bis 6 m/s durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch katalytische Hydrierung von Nitroaromaten und

35 nachfolgende Abtrennung der Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch, enthaltend mindestens ein aromatisches Amin und Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der Katalysatoren mittels Membranfiltration erfolgt, wobei die Membranfiltration bei einem Druck auf der Suspensionsseite von 5 bis 50 bar,

40 vorzugsweise 10 bis 30 bar, einer Druckdifferenz zwischen der Suspensionsseite und der Permeatseite von mindestens 0,3 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit auf der Suspensionsseite von 1 bis 6 m/s durchgeführt wird.

4

Unter Suspensionsseite wird die Seite des Membranfilters verstanden, auf der sich die Katalysator enthaltende Mischung befindet, unter Permeatseite wird die Seite des Membranfilters verstanden, auf der sich die katalysatorfreie Mischung befindet.

5

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und Gewinnung eines katalysatorfreien Produktstromes wird der Austrag aus dem Hydrierreaktor unter Druck mit einer Membran in Kontakt gebracht und Permeat (Filtrat) auf der Rückseite der Membran bei einem
- 10 geringeren Druck als auf der Seite, auf der sich das katalysatorhaltige Reaktionsgemisch befindet, abgezogen. Man erhält ein Katalysatorkonzentrat (Retentat), das ohne weitere Aufarbeitung in den Synthesereaktor zurückgeführt werden kann, und ein
- 15 praktisch katalysatorfreies Permeat, welches das Umsetzungsprodukt, beim erfindungsgemäßen Verfahren das aromatische Amin, sowie Wasser und gegebenenfalls Lösungsmittel enthält.

Die erfindungsgemäße Filtration kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

20

- Bei der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens wird ständig zumindest ein Teilstrom des Reaktionsgemisches durch einen Membranfilter gefahren. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, den Membranfilter
- 25 in den externen Kreislauf eines Umlaufreaktors anzuordnen. Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bevorzugt.

- Bei der diskontinuierlichen Durchführung der erfindungsgemäßen Filtration wird das Reaktionsgemisch durch eine zuschaltbare
- 30 Reinigungsstufe, bestehend aus Membranfilter und einer eigenen Zirkulationspumpe, geleitet. Bei einer anderen Ausgestaltung der diskontinuierlichen Filtration wird im Anschluss an die Reaktion das Reaktionsgemisch über einen Membranfilter gefahren. Diese Ausführungsform ist weniger bevorzugt, da hier der abgetrennte
- 35 Katalysator höher aufkonzentriert werden muss.

- Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Filtermembranen haben, abhängig von der Partikelgröße des eingesetzten Katalysators, vorzugsweise Porendurchmesser im Bereich zwischen
- 40 10 nm und 20 μm , insbesondere im Bereich zwischen 50 nm und 10 μm und vorzugsweise zwischen 100 nm und 5 μm .

- Die Trennschichten der Filtermembranen können aus organischen Polymeren, Keramik, Metall, Kohlenstoff oder Kombinationen daraus
- 45 bestehen und müssen in dem Reaktionsmedium und bei der Prozesstemperatur stabil sein. Aus mechanischen Gründen sind die Trennschichten in der Regel auf einer ein- oder mehrschichtigen

5

porösen Unterstruktur, die aus dem gleichen oder auch aus mindestens einem unterschiedlichen Material wie die Trennschicht besteht, aufgebracht. Bevorzugt sind wegen der hohen Synthesetemperatur und der damit hohen Temperatur der filtrierten

- 5 Reaktionsmischung anorganische Membranen. Beispiele sind Trennschichten aus Metall und Unterstrukturen aus Metall, Trennschichten aus Keramik und Unterstrukturen aus Metall, Keramik oder Kohlenstoff, Trennschichten aus Polymeren und Unterstrukturen aus Polymer, Metall, Keramik oder Keramik auf
- 10 Metall. Als Keramik werden beispielsweise α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiC oder gemischte keramische Werkstoffe eingesetzt. Als Polymere werden beispielsweise Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetheretherketon, Polyamid eingesetzt.

15

Die Membranen werden üblicherweise in druckfeste Gehäuse eingesetzt, welche die Trennung zwischen Retentat (katalysatorhaltig) und Permeat (katalysatorfreies Filtrat) bei den für die Filtration erforderlichen Druckbedingungen erlauben. Die Gehäuse

- 20 können in Flach-, Rohr-, Multikanalelement-, Kapillar- oder Wickelgeometrie ausgeführt werden, für die entsprechende Druckgehäuse, die eine Trennung zwischen Retentat und dem Permeat erlauben, verfügbar sind. Je nach Flächenbedarf kann ein Filterelement mehrere Kanäle enthalten. Weiterhin können mehrere dieser
- 25 Elemente in einem Gehäuse zu einem Modul zusammengefasst werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Metallmembranen verwendet, die mit den Gehäusen verschweißt sind.

- 30 Es ist bevorzugt, das Verfahren so zu betreiben, dass sich möglichst keine Deckschichten auf der Suspensionsseite der Membran ausbilden. Falls sich störende Deckschichten ausbilden, durch die die Filtration beeinträchtigt wird, ist es möglich, diese durch Strömungsumkehr zwischen Suspensionsseite und Permeatseite zu
- 35 entfernen. Die Strömungsumkehr kann insbesondere durch Anheben des Permeatdrucks über den Retentatdruck bewirkt werden.

- Die optimalen transmembranen Drücke zwischen Retentat und Permeat liegen im wesentlichen, abhängig von Durchmesser der Membran-
- 40 poren, den hydro-dynamischen Bedingungen, die den Deckschichtaufbau beeinflussen, und der mechanischen Stabilität der Membran bei der Betriebstemperatur je nach Membranart bei mindestens 0,3 bar, insbesondere zwischen 0,5 und 50 bar vorzugsweise 1 bis 25 bar.

45

6

Höhere transmembrane Drücke führen zumeist zu höheren Permeatflüssen. Da der Syntheseaustag zumeist direkt der Membranfiltrationsstufe mit dem Synthesedruck zugeführt wird, kann der transmembrane Druck durch Anhebung des Permeatdruckes auf einen Wert abgesenkt werden, der kleiner als der Synthesedruck ist.

Da die Synthesetemperatur durch das Verfahren vorgegeben ist und über 80°C liegt, muss die Membran bei dieser Temperatur stabil sein. Höhere Temperaturen führen prinzipiell zu höheren Permeatflüssen und sind daher bevorzugt.

Falls bei speziellen Einsatzfällen des erfindungsgemäßen Verfahrens Membranen eingesetzt werden müssen, die bei diesen Temperaturen nicht stabil sind, muss die Reaktionsmischung vor der Filtration abgekühlt und das Retentat vor der Zuführung in den Reaktor wieder erhitzt werden. Diese Ausführungsform ist nicht bevorzugt.

Die erreichbaren Permeatflüsse sind stark von der eingesetzten Membranart und Membrangeometrie, von den Prozessbedingungen, von der Suspensionszusammensetzung, von der Katalysatorkonzentration und vom Katalysatortyp abhängig. Die Flüsse liegen üblicherweise zwischen 20 und 500 kg/m²/h.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann eine Katalysatorrückhaltung > 99 % erzielt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich alle für die Hydrierung von Nitroaromaten einsetzbaren Katalysatoren abtrennen. Geeignete Katalysatoren sind Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die auf Trägermaterialien wie Kohlenstoff oder Oxiden des Aluminiums, des Siliciums oder anderer Materialien aufgebracht sein können. Vorzugsweise werden Raney-Nickel und/oder geträgerte Katalysatoren auf Basis von Nickel, Palladium, Iridium und/oder Platin auf Kohlenstoffträgern verwendet. Besonders vorteilhaft lässt sich das Verfahren zur Abtrennung von Katalysatoren einsetzen, an denen wenig der als Nebenprodukt bei der Hydrierung anfallenden hochkondensierten Nebenprodukte, häufig als "Teer" bezeichnet, anfallen. Dieser Teer kann zu Verblockungen der eingesetzten Membran führen und die Lebensdauer des Filters herabsetzen. Da Edelmetallkatalysatoren besonders selektiv arbeiten und bei der Hydrierung von Nitroaromaten nur sehr wenig höhermolekularen "Teer" erzeugen, ist die Abtrennung der Edelmetallkatalysatoren mittels Membranfiltration besonders vorteilhaft.

Die mittlere Korngröße der eingesetzten Katalysatoren liegt zumeist im Bereich zwischen 10 nm und 200 µm, insbesondere im Bereich zwischen 50 nm und 100 µm und vorzugsweise zwischen 100 nm und 30 µm.

5

Die Hydrierung der aromatischen Nitroverbindungen kann nach üblichen und bekannten Verfahren erfolgen.

- 10 Dabei wird im Reaktor vorzugsweise, unabhängig von der Art der eingesetzten Nitroverbindungen, ein Druck von 5 bis 50 bar, bevorzugt 10 bis 30 bar, und eine Betriebstemperatur von 80 bis 200°C, bevorzugt 100 bis 180°C, aufrechterhalten.

- 15 Die Mono- und/oder Polynitroverbindung kann hierbei in reiner Form, als Mischung mit dem entsprechenden Mono- und/oder Polyamin, als Mischung mit dem entsprechenden Mono- und/oder Polyamin und Wasser oder als Mischung mit dem entsprechenden Mono- und/oder Polyamin, Wasser und einem insbesondere alkoholischen Lösungsmittel eingesetzt. Die aromatische Mono- und/oder Poly-
20 nitroverbindung wird fein verteilt in das Gemisch eingetragen. Das Reaktionsgemisch, welches den Reaktor verlässt, enthält Wasser, welches als Nebenprodukt bei der Hydrierung entsteht.

- 25 Als Reaktoren werden die für die üblichen und bekannten Hydrierreaktoren verwendet. Beispiele hierfür sind Rührkessel, Blasensäulen, die Packungen enthalten können, oder Schlaufenreaktoren, wie Loop-Venturi-Reaktoren, oder Strahlschlaufenreaktoren mit innerem und äußerem Kreislauf, wie beispielsweise in WO 00/35852 beschrieben.

30

Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Katalysatoren bei der Verwendung von Schlaufenreaktoren mit einem äußeren Kreislauf eingesetzt werden. Hierbei wird der Membranfilter im äußeren Kreislauf angeordnet.

35

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Hydrierreaktor eingesetzt, wie er in WO 00/35852 beschrieben ist. Bei dieser Ausführungsform kann auf eine zusätzliche Pumpe für die Membranfiltration verzichtet
40 werden, da durch die Pumpe für den äußeren Kreislauf der notwendige Druck auf der Suspensionsseite gehalten werden kann. Dadurch kann das Verfahren deutlich vereinfacht werden. Außerdem ist bei der Verwendung derartiger Reaktoren ein vollständiger Umsatz der Nitroaromaten möglich, so dass sich die nachfolgende
45 Aufarbeitung nach der vollständigen Abtrennung des Katalysators besonders einfach gestaltet. Bei diesem Verfahren kommen die Vor-
teile der Edelmetallkatalysatoren, insbesondere solcher auf der

Basis von Platin, Palladium und/oder Iridium, nämlich die hohe Aktivität und die gute Selektivität, besonders zum Tragen.

Vorzugsweise werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 aromatische Nitroverbindungen mit einer oder mehreren Nitrogruppen und 6 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Nitrobenzole, wie o-, m-, p-Nitrobenzol, 1,3-Dinitrobenzol, Nitrotoluole, wie z.B. 2,4-, 2,6-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol, Nitroxyle, wie z.B. 1,2-Dimethyl-3-, 1,2 Dimethyl-4-, 1,4-Dimethyl-2-,
10 1,3-Dimethyl-2-, 2,4-Dimethyl-1- und 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzol, Nitronaphthaline, wie z.B. 1-, 2-Nitronaphthalin, 1,5 und 1,8-Dinitronaphthalin, Chlornitrobenzole, wie z.B. 2-Chlor-1,3-, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, o-, m-, p-Chlornitrobenzol, 1,2-Dichlor-4-, 1,4-Dichlor-2-, 2,4-Dichlor-1- und 1,2-Dichlor-3-nitro-
15 benzol, Chlornitrotoluole, wie z.B. 4-Chlor-2, 4-Chlor-3-, 2-Chlor-4- und 2-Chlor-6-nitrotoluol, Nitroaniline, wie z.B. o-, m-, p-Nitroanilin; Nitroalkohole, wie z.B. Tris(hydroxymethyl)nitromethan, 2-Nitro-2-methyl-, 2-Nitro-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Nitro-1-butanol und 2-Nitro-2-methyl-1-propanol
20 sowie beliebige Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Nitroverbindungen eingesetzt.

Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aromatische Nitroverbindungen, vorzugsweise Mononitrobenzol, Methylnitro-
25 obenzol oder Methylnitrotoluol, und insbesondere 2,4-Dinitrotoluol oder dessen technische Gemische mit 2,6-Dinitrotoluol, wobei diese Gemische vorzugsweise bis zu 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, an 2,6-Dinitrotoluol mit Anteilen von 1 bis 4 Prozent an vicinalem DNT und 0,5 bis 1,5 % an 2,5-
30 und 3,5-Dinitrotoluol aufweisen, zu den entsprechenden Aminen hydriert.

Die Erfindung soll an dem nachfolgenden Beispiel näher erläutert werden.

35

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2

Hydrierung von Dinitrotoluol

40 In einen 5-l-Strahlschlaufenreaktor mit Umwälzpumpe, Düse, Einsteckrohr und Wärmetauscher wurde Dinitrotoluol an einem geträgerten Nickelkatalysator mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 10 µm bei 25 bar und 120°C hydriert. Die Aktivität des Katalysators wurde ständig anhand von Gaschromatographie-
45 Proben verfolgt und wenn nötig, Katalysator nachdosiert. Die

Konzentration des Katalysators betrug 3 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung.

Die Abtrennung des Katalysators aus der Reaktionsmischung konnte
5 dabei wahlweise mit einem Membranfilter (erfindungsgemäß) oder einem Settler (Vergleich) erfolgen.

Beispiel 1 - Membranfiltration

10 Ein aus hochporöser Keramik bestehender Zylinder mit einer Länge von 750 mm enthielt einen in Längsrichtung verlaufenden Kanal mit einem Durchmesser von 6 mm, auf dessen Oberfläche die eigentliche filterwirksame Membran aus Zirkoniumdioxid mit einer Porengröße
15 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 m/s in dem Kanal entlang der Membran, wobei ein Teilstrom die Membran als Permeat passierte und durch das Keramik-Trägermaterial abgeführt wurde. Der Transmembrandruck betrug 2 bar, der Permeatfluss betrug 440 l/m²/h.

20

Vergleichsbeispiel 2 - Schwerkraftabscheider (Settler)

Ein Teilstrom des Umwälzstromes (Reaktor-Umwälzpumpe-Düse) wurde mit dem Vordruck der Umwälzpumpe in den unteren Teil
25 eines Settlers abgezweigt und von dort mengengeregelt ohne zusätzliches Förderorgan zurück in den Reaktor geschleust.

Der eigentliche Reaktorausstrag (Settlerausstrag) durchströmte aufwärts ein um 55° geneigtes Abscheiderrohr und wurde, gesteuert vom
30 Flüssigkeitsstand beziehungsweise Gasgehalt im Reaktor, über ein Entspannungsventil ausgetragen. Die Strömungsverhältnisse in der Abscheiderlamelle waren so eingestellt, dass alle Partikel, die größer als 1 µm waren, abgeschieden wurden und in den Settler-
sumpf absanken, wo sie mit dem Kreislaufstrom (Settlerrück-
35 führung) wieder in den Reaktor transportiert wurden. Kleinere Teilchen wurden mit dem Endprodukt ausgeschleust.

Ergebnisse

40 In zwei Versuchsreihen wurde der Reaktor einmal mit Schwerkraftabscheider (Vergleichsversuch) und einmal mit Membranfiltration (erfindungsgemäß) betrieben.

Mit Schwerkraftabscheider konnte über eine Periode von 4 Wochen
45 eine Raum-Zeit-Ausbeute von 250-350 kg TDA/(m³·h) erreicht werden. Es wurden 400-600g Katalysator pro Tonne TDA verbraucht.

10

Mit Membranfiltration wurde über eine Periode von 3 Monaten eine Raum-Zeit-Ausbeute von 400 bis 500 kg TDA/(m³·h) erreicht. Es wurden 350 bis 450 g Katalysator pro Tonne TDA verbraucht.

5 Beispiele 3 und 4

Es wurden die in Beispiel 1 beschriebene Vorrichtungen zur Hydrierung und zur Katalysatorabtrennung eingesetzt und die Wirksamkeit unterschiedlicher Katalysatoren bei unterschiedlicher
10 Reaktionstemperatur bei der Hydrierung von Nitrobenzol geprüft.

Beispiel 3

Es wurde der Katalysator aus Beispiel 1 in einer Konzentration
15 von 2 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, eingesetzt. Der Transmembrandruck betrug 1 bar, der Permeatfluss betrug 200 l/m²/h.

Bei 140°C konnte eine Raum-Zeit-Ausbeute von 800 kg/(m³·h)
20 erreicht werden mit einer Selektivität 99,7 %, bei 180°C konnte eine Raum-Zeit-Ausbeute von 1800 kg/(m³·h) mit einer Selektivität 98,3 % erreicht werden.

Beispiel 4

25 Es wurde ein Katalysator aus 5 Gew.-% Platin und 2 Gew.-% Eisen auf Aktivkohle mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 30 µm in einer Konzentration von 2 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, eingesetzt. Der Transmembrandruck betrug 1 bar, der
30 Permeatfluss betrug 200 l/m²/h.

Bei 140°C konnte eine Raum-Zeit-Ausbeute von 1500 kg/(m³·h) mit Selektivität 99,82 % erreicht werden. Bei 180°C konnte eine Raum-Zeit-Ausbeute von 2200 kg/(m³·h) mit einer Selektivität 99,6 %
35 erreicht werden.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen durch katalytische Hydrierung von Nitroaromaten und nachfolgende Abtrennung der Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch, enthaltend mindestens ein aromatisches Amin und Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der Katalysatoren mittels Membranfiltration erfolgt, wobei die Membranfiltration bei einem Druck auf der Suspensionsseite von 5 bis 50 bar, einer Druckdifferenz zwischen der Suspensionsseite und der Permeatseite von mindestens 0,3 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit auf der Suspensionsseite von 1 bis 6 m/s durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Druck auf der Suspensionsseite 10 bis 30 bar beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Filtration kontinuierlich durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Filtration diskontinuierlich durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Filtermembran einen Porendurchmesser im Bereich zwischen 10 nm und 20 μ m aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in einem Strahlschlaufenreaktor durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in einem Strahlschlaufenreaktor mit äußerem und innerem Kreislauf durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren solche eingesetzt werden, die Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems auf Trägern enthalten.
9. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Platin, Palladium und/oder Iridium enthaltende Katalysatoren auf Kohlenstoffträgern eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in einem Strahlschlaufenreaktor mit äußerem und innerem Kreislauf durchgeführt wird, als Katalysatoren Platin, Palladium und/oder Iridium enthaltende Katalysatoren

12

auf Kohlenstoffträgern eingesetzt werden und der Membranfilter im äußeren Kreislauf des Reaktors angeordnet ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45